

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: KOYAMA, Toshihiro et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: November 19, 2003 Examiner:
For: NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS
SECONDARY CELL, NON-AQUEOUS SECONDARY
CELL COMPRISING THE SAME, METHOD FOR
PRODUCING THE SAME AND ELECTRONIC
DEVICE COMPRISING NON-AQUEOUS SECONDARY
CELL

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

November 19, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

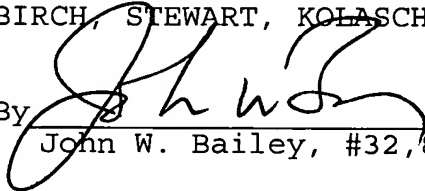
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-335723	November 19, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
John W. Bailey, #32,881

JWB/tmr
0020-5200P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

KOYAMA et al
BSICB LLP
November 19, 2003
703-205-8000
0020-5200P
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

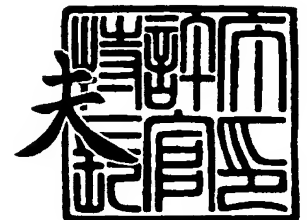
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 5 7 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 5 7 2 3]

出 願 人 日 立 マ ク セ ル 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 1 1 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 R7269

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/62
H01M 4/36
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 小山 俊洋

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 喜多 房次

【特許出願人】

【識別番号】 000005810

【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0112077

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水二次電池用負極、非水二次電池、非水二次電池用負極の製造方法および非水二次電池を用いた電子機器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極であって、

前記カーボンブラックが、アスペクト比が 1.0 以上 5.0 以下で、かつ、最大径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である粒子を含むことを特徴とする非水二次電池用負極。

【請求項 2】 前記カーボンブラックの 10 質量%以上が、アスペクト比が 1.0 以上 5.0 以下で、かつ、最大径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の非水二次電池用負極。

【請求項 3】 前記水系バインダーが、スチレン-ブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースからなる請求項 1 または 2 に記載の非水二次電池用負極。

【請求項 4】 前記黒鉛が、比表面積が $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶の (002) 面の面間隔 d_{002} が $0.3370\ \text{nm}$ 以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の非水二次電池用負極。

【請求項 5】 前記負極の電極密度が、 $1.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の非水二次電池用負極。

【請求項 6】 正極と、負極と、非水電解質とを含む非水二次電池であって、前記負極が、請求項 1～5 のいずれかに記載の非水二次電池用負極であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項 7】 黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極の製造方法であって、

アスペクト比が 1.0 以上 5.0 以下で、かつ、最大径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である粒子を含むカーボンブラックを準備し、

黒鉛と、前記カーボンブラックと、水系バインダーとを含めて混合して負極塗料を作製し、前記負極塗料を基体に塗布して乾燥し、その後に加圧成形して負極とすることを特徴とする非水二次電池用負極の製造方法。

【請求項 8】 前記カーボンブラックの 10 質量%以上が、アスペクト比が 1

． 0 以上 5． 0 以下で、かつ、最大径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 7 に記載の非水二次電池用負極の製造方法。

【請求項 9】 前記水系バインダーが、スチレンーブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースからなる請求項 7 または 8 に記載の非水二次電池用負極の製造方法。

【請求項 10】 前記黒鉛は、比表面積が $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶の (002) 面の面間隔 d_{002} が $0.3370\ \text{nm}$ 以下である請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の非水二次電池用負極の製造方法。

【請求項 11】 前記負極の電極密度が、 $1.50\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載の非水二次電池用負極の製造方法。

【請求項 12】 請求項 6 に記載の非水二次電池を含むことを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水二次電池用負極、非水二次電池、非水二次電池用負極の製造方法および非水二次電池を用いた電子機器に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池に代表される非水二次電池は、軽量で、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、その需要は年々増加しており、携帯電話やビデオカメラなど最先端のポータブル電子機器に搭載されている。最近、これらの電子機器の高性能化も著しく、これにともないそれらに搭載される非水二次電池に対してもより高性能化が求められており、より高容量で、かつ、内部抵抗が低く、例えば -10°C といった低温環境下での放電特性にも優れた電池への要求が急速に高まっている。

【0003】

非水二次電池の高容量化への対策としては、負極活物質として高容量なものを用いることが有効であり、そのため高容量の天然黒鉛や人造黒鉛を負極活物質と

して用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、このような高容量の黒鉛材料の多くは、黒鉛の層状構造が高度に発達していて黒鉛化度が高く、鱗片状の形状をとることが知られている。そして、このような鱗片状黒鉛は、その層間にLiイオンが侵入する部位、即ちエッジ面が少ないため、この鱗片状黒鉛をリチウムイオン二次電池の負極活物質に用いた場合、大電流で放電した場合の特性、即ち、高率放電特性が悪くなるという問題がある。

【0004】

このため、層状構造をとらない球状の黒鉛として、メソフェーズカーボンを原料とし、これを焼成して黒鉛化した人造黒鉛が用いられている。しかし、この球状黒鉛は、鱗片状黒鉛に比べて容量が低く、高容量化には適さないという問題がある。

【0005】

このような状況の中で、最近、比表面積が $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶の(002)面の面間隔 d_{002} が 0.3370 nm 以下である黒鉛が提案され、高容量と高率放電特性とのバランスがとれた電池を実現している（例えば、特許文献2参照。）。

【0006】

さらに、非水二次電池の内部抵抗や低温特性を改善するために、負極活物質に導電助剤としてカーボンブラックを混合する対策が提案されている（例えば、特許文献3～6参照。）。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-357849号公報

【特許文献2】

特開2001-185149号公報

【特許文献3】

特開2001-216970号公報

【特許文献4】

特開2002-231250号公報

【特許文献5】

特開 2002-8655号公報

【特許文献6】

特開 2000-348719号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

リチウムイオン二次電池の負極には活物質粒子同士を結着して成形体を維持するため、一般にバインダーが使用されている。このバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデンを代表とする溶剤系のバインダー（有機溶剤を溶媒とするバインダー）と、スチレン-ブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースとの混合バインダーを代表とする水系バインダー（水を溶媒とするバインダー）とがある。水系バインダーは、溶剤系バインダーに比べて少量でも結着効果が大きく、同一体積当たりの活物質比率を高めることができ、負極を高容量化できることから近年盛んに使用されている。

【0009】

しかし、黒鉛とカーボンブラックを使用する負極に水系バインダーを用いると、カーボンブラックは疎水性であるため分散せず、カーボンブラックが継粉になり均一な塗料が得られなかったり、塗布の際にこの継粉が原因となり塗膜に筋を引くなどといった問題を生じさせ、カーボンブラックによる内部抵抗や温度特性の改善が行えないといった問題がある。また、この問題を解決するために分散剤や界面活性剤を併せて用いると、同一体積当たりの黒鉛の量が少なくなり、容量が低下したり、内部抵抗の上昇などの問題がある。このように従来は、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを使用して、高容量で、かつ内部抵抗が低く、低温特性に優れた負極を製造することは困難であった。

【0010】

また、黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池用負極は、黒鉛と、水系バインダーと、水とを加えて作製した負極塗料を、厚さ 8～15 μm 程度の銅、ニッケル、ステンレス、チタンなどの金属箔からなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、回転式ロールにより加圧成形するカレンダー工程を経て作製さ

れる。しかし、上記負極塗料にカーボンブラックが添加されていないと、この加圧成形の際に負極合剤層がロールに転写されて欠陥を生じることがある。また、一度このようなロールへの転写が起こると、転写された合剤が新たな欠陥の要因となる。このように合剤のロールへの転写による欠陥と、転写された合剤によって生じる欠陥との相乗効果により、カレンダー工程が進行するにしたがって欠陥が加速度的に増加するという問題がある。ここで、合剤が転写されたロールをその都度洗浄などによって取り除けばこの問題は一応解決するが、単位時間当たりの生産量が落ちるため、生産性が悪くなるという問題がある。

【0011】

本発明は、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを用いて、高容量、高エネルギー密度で、かつ、内部抵抗が低く、低温特性に優れた非水二次電池用負極、それを用いた非水二次電池、生産性に優れた非水二次電池用負極の製造方法およびその非水二次電池を用いた電子機器を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の非水二次電池用負極は、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極であって、前記カーボンブラックが、アスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が $10\mu\text{m}$ 以下である粒子を含むことを特徴とする。

【0013】

また、本発明の非水二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを含む非水二次電池であって、前記負極が、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含み、前記カーボンブラックが、アスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が $10\mu\text{m}$ 以下である粒子を含むことを特徴とする。

【0014】

また、本発明の非水二次電池用負極の製造方法は、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極の製造方法であって、アスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が $10\mu\text{m}$ 以下である粒子を含むカーボンブラックを準備し、黒鉛と、前記カーボンブラックと、水系バインダー

とを含めて混合して負極塗料を作製し、前記負極塗料を基体に塗布して乾燥し、その後に加圧成形することを特徴とする。

【0015】

また、本発明の電子機器は、正極と、負極と、非水電解質とを含む非水二次電池を含み、前記負極が、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含み、前記カーボンブラックが、アスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が $10\mu\text{m}$ 以下である粒子を含むことを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0017】

本発明の非水二次電池用負極の一実施形態は、黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極であり、そのカーボンブラックは、アスペクト比が1.0以上5.0以下、より好ましくは1.0以上2.5以下であり、かつ、最大径が $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の粒子を含んでいる。なお、上記粒子には、微細粒子が結合した粒子群も含まれる。

【0018】

これにより、水系バインダーを使用しても塗料としての特性の悪化がなく、高容量、高エネルギー密度で、かつ、内部抵抗が低く、低温特性に優れた負極とすることができる。カーボンブラックの最大径の上限は $10\mu\text{m}$ である。負極活物質である黒鉛の平均粒径は $15\sim 30\mu\text{m}$ であり、カーボンブラックの粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、黒鉛の粒径とのマッチングが悪くなり、カーボンブラックの添加による生産性の向上効果や内部抵抗と低温特性の改善効果が十分に得られないためである。また、カーボンブラックの粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、塗料に継粉が残る確率が高くなり、塗料としての特性が著しく悪化する。なお、カーボンブラックの最大径（長辺の最大長さ）の下限は、非水二次電池として使用した場合の貯蔵時の電極膨れを防止するため、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0019】

なお、アスペクト比は、カーボンプラックを走査型電子顕微鏡（SEM）写真で観察し、カーボンプラックの個々の粒子または粒子群の最も長い部分を長径とし、この長径に垂直に交わる長さのうちの最も長い部分を短径とし、長径／短径で定義される。

【0 0 2 0】

上記特性を有するカーボンプラックの含有量は、全カーボンプラック中で10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。なお、カーボンプラックはアセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素の総称であり、本実施形態のカーボンプラックはこれらの何れであってもよい。

【0 0 2 1】

また、カーボンプラックは取り扱い性をよくするため、数百 μm ～1mm程度の顆粒状粒子としている場合がある。このような顆粒状粒子を用いて負極塗料を作製すると、この顆粒状粒子が崩れることなく、その粒子表面が水系バインダーである例えばカルボキシメチルセルロースで覆われ、負極塗料中に数百 μm ～1mm程度の顆粒状粒子が未分散のまま残ってしまう場合がある。このような場合は、ヘンシェルミキサーやジェットミル、ハンマーミルのような粒子に衝撃力を与えることのできる機器によって、カーボンプラックの粒子または粒子群を事前に粉砕して、そのアスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が10 μm 以下の粒子にしておく必要がある。

【0 0 2 2】

カーボンプラックの添加量は、塗料の最終固形分組成の0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。この範囲であれば、塗膜のロール転写防止の効果が大きいからである。一方、カーボンプラックの添加量が多すぎると同一体積当たりの負極活物質量（黒鉛量）が減少することになるため、カーボンプラックの添加量の上限は3.0質量%以下が好ましい。

【0 0 2 3】

水系バインダーとは水を溶媒もしくは分散媒体とするバインダーをいい、具体的には熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、多糖類など、またはこれらの

混合物が該当する。より具体的には、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ポリビニルピリジン、クロロスルホン化ポリエチレン、ラテックス、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース樹脂、などが挙げられる。この中で特にスチレン-ブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースの混合バインダーが、結着力が大きく最も好ましい。

【 0 0 2 4 】

水系バインダーの添加量は、添加量が少なすぎると負極合剤層と集電体層の接着性が低下し、負極合剤層が集電体から剥離しやすくなり、生産性の低下や電池内部での短絡を引き起こすなどの問題がある。また、水系バインダーの添加量が多すぎると内部抵抗が増加することが分かっている。従って、水系バインダーの添加量は 1. 0 質量%以上 3. 0 質量%以下が好ましく、より好ましくは 1. 5 質量%以上 2. 5 質量%以下である。

【 0 0 2 5 】

黒鉛としては、黒鉛化のための基本材料と、黒鉛化可能で基本材料同士をつなぐバインダー材料と、必要に応じて黒鉛化のための触媒材料とを混合し、これを焼成して黒鉛化させた人造黒鉛が好ましく用いられる。また、これらの黒鉛を単独で用いてもよく、また他の天然黒鉛や人造黒鉛と混合して用いてもよい。黒鉛化のための基本材料としては、ニードルコークスやモザイクコークスに代表されるコークス類が好ましく、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛系材料であってもよい。黒鉛化可能で上記基本材料同士をつなぐバインダー材料としては、タールやピッチ類、樹脂などが好ましく用いられる。また、黒鉛化のための触媒材料としては、鉄、ニッケル、ホウ素、ケイ素などの元素およびそれらの元素の酸化物、炭化物、窒化物などを用いることができる。上記基本材料、バインダー材料および触媒材料は、バインダー材料が軟化溶解する 5 0 ~ 3 5 0 ℃程度の温度で混合さ

れ、およそ500～2000℃で焼成され、さらに必要に応じて粉碎して粒径を調整してから、およそ2500～3200℃の温度範囲で黒鉛化される。

【0026】

上記黒鉛は、BET法で測定される比表面積が $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、X線回折法で測定される結晶の(002)面の面間隔 d_{002} が 0.3370 nm 以下、好ましくは 0.3365 nm 以下である特性を有する黒鉛が好ましい。黒鉛の比表面積がこの範囲内であれば、高率放電特性が優れたものになるからである。一方、黒鉛の比表面積が大きくなりすぎると粒子内部の空隙量が多くなりすぎ、容量が低下する傾向があるため、比表面積の上限は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。さらに、結晶の(002)面の面間隔 d_{002} がこの範囲内であれば、結晶化度が高まり、負極を高容量化できる。また、面間隔 d_{002} が小さくなるほど黒鉛の結晶性が高くなり、より高容量化するので、面間隔 d_{002} の理論上の限界である 0.3354 nm を有する黒鉛まで用いることができる。

【0027】

黒鉛の平均粒径は $15\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、先に説明したカーボンブラックと組み合わせることにより、良好な負極を作製でき、電池の特性も改善できる。

【0028】

また、負極の電極密度は、 $1.50\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。高容量の非水二次電池を提供するためである。

【0029】

次に、本発明の非水二次電池用負極の製造方法の一実施形態を説明する。本実施形態は、上記で説明した黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極の製造方法であり、アスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である粒子を含むカーボンブラックを準備し、これらの黒鉛と、カーボンブラックと、水系バインダーとを含めて混合して負極塗料を作製した後、この負極塗料を基体に塗布して乾燥し、その後に加圧成形するものである。これにより、生産性に優れた非水二次電池用負極の製造方法を提供できる。

【0030】

より具体的な製造方法は、例えば以下の(1)～(3)で説明するいずれかの方法であるが、操作が簡便であることから(1)の方法が好ましい。

【0031】

(1) まず、黒鉛とカーボンブラックをドライミックスする。ドライミックスは、黒鉛とカーボンブラックをベッセル(混合容器)に投入し、攪拌混合することによってなされる。この攪拌混合にはプラネタリーミキサー、レーリゲミキサーなどを用いることが可能である。ドライミックスした後、水系バインダーである例えばスチレンーブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロース、および必要に応じて水を混合して負極ペーストを調製し、それに必要に応じて水を加えて負極塗料を調製する。なお、この場合、水系バインダーであるスチレンーブタジエンゴムとカルボキシメチルセルロースはあらかじめ水に溶解または分散させておいてから他のものと混合してもよい。

【0032】

(2) あらかじめ水に溶解または分散させたカルボキシメチルセルロースに、カーボンブラックのみを分散させた後、黒鉛を加えて混合し、次いでスチレンーブタジエンゴムを加えて負極塗料を調製する。

【0033】

(3) あらかじめ水に溶解または分散させたカルボキシメチルセルロースに、黒鉛を分散させた後、カーボンブラックを加えて混合し、次いでスチレンーブタジエンゴムを加えて負極塗料を調製する。

【0034】

なお、上記(1)～(3)の方法で得られた負極塗料を基体としての作用を兼ねる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、加圧成形を経て負極を作製する。

【0035】

また、カーボンブラックを用いずに負極を製造する場合、電極密度が 1.50 g/cm^3 以上では加圧成型時に負極合剤層のロールへの転写が起りやすくなるが、本実施形態のようにカーボンブラックを用いることで、加圧成形時のロー

ルへの転写が抑制されるようになる。従って、負極の高容量化のためには電極密度が 1.50 g/cm^3 以上であることが好ましく、より好ましくは電極密度が 1.55 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 1.60 g/cm^3 以上である。しかし、電極密度が高すぎるとロールへの転写が生じるようになるので、負極の電極密度は 1.80 g/cm^3 以下にすることが望ましい。

【0036】

なお、負極中でのカーボンブラックの存在状態は、負極の断面および表面の SEM 写真の観察から、電極表面部で偏析していることが明らかとなった。この偏析による何らかの効果が負極合剤層のロールへの転写を抑制しているものと考えられる。

【0037】

次に、本発明の非水二次電池の一実施形態を図面により説明する。図1は、本実施形態における非水二次電池の平面図（a）とその部分縦断面図である。また、図2は、図1の非水二次電池の斜視図である。図2は本実施形態の電池が角形電池であることを示すことを目的として図示したものであって、図2では電池を概略的に示している。

【0038】

図1において、本実施形態の非水二次電池は、正極1と、負極2と、セパレータ3とを備えている。負極2は、上記で説明した非水二次電池用負極を用いたものである。これにより、内部抵抗が低く、低温特性に優れた非水二次電池を提供することができる。

【0039】

また、正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極積層体6として、角形の電池ケース4に有機電解液とともに収納されている。ただし、図1では、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。また、電極積層体6の内周側の部分は断面にしていない。なお、一般にセパレータとそれに含浸された電解液により電解質層が形成される。

【0040】

電池ケース 4 はアルミニウム合金などの金属で形成され、電池の外装材となるものであり、この電池ケース 4 は正極端子を兼ねている。また、電池ケース 4 の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートなどの合成樹脂からなる絶縁体 5 が配置され、正極 1、負極 2 およびセパレータ 3 からなる扁平状巻回構造の電極積層体 6 からは正極 1 および負極 2 のそれぞれの一端に接続された正極リード体 7 と負極リード体 8 が引き出されている。また、電池ケース 4 の開口部を封口するアルミニウム合金などの金属製の蓋板 9 には、ポリプロピレンなどの合成樹脂製の絶縁パッキング 10 を介してステンレス鋼などの金属製の端子 11 が取り付けられ、この端子 11 には絶縁体 12 を介してステンレス鋼などの金属製のリード板 13 が取り付けられている。さらに、この蓋板 9 は上記電池ケース 4 の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース 4 の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。

【0041】

なお、図 1 では、正極リード体 7 を蓋板 9 に直接溶接することによって電池ケース 4 と蓋板 9 とが正極端子として機能し、負極リード体 8 をリード板 13 に溶接し、そのリード板 13 を介して負極リード体 8 と端子 11 とを導通させることによって端子 11 が負極端子として機能するようになっているが、電池ケース 4 の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

【0042】

本実施形態において、正極活物質としては Li イオンを吸蔵・放出できる金属酸化物が用いられる。このような金属酸化物としては、一般に非水二次電池の正極活物質として用いられている金属酸化物であればいずれも用いることができるが、具体的には、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_a$ などが挙げられる。

【0043】

正極は、上記正極活物質に、必要に応じて例えば鱗片状黒鉛、カーボンブラックなどの導電助剤や、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのバインダーや増粘剤を混合し、それに溶剤などを加えて正極塗料を調製し、得られた正極塗料を基体としての作用を兼ねる正極集電体に塗布し、乾燥し

て正極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経て作製される。なお、正極塗料を調製する場合、バインダーや増粘剤はあらかじめ溶剤や水などに溶解または分散させておいてから正極活物質などと混合してもよい。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0044】

本実施形態において、電解液の溶媒としては特にその種類は限定されるものではないが、鎖状エステルを主溶媒として用いることが特に適している。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの COO -結合を有する鎖状の有機溶媒が挙げられる。

【0045】

また、上記鎖状エステル以外の溶媒としては、誘電率の高いエステルを用いることが好ましく、そのような誘電率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のものが好ましい。

【0046】

さらに、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルーテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系の有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系の有機溶媒なども用いることができる。

【0047】

電解液は、上記有機溶媒などからなる非水溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって調製されるが、そのような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 1$)、 $(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)\text{NLi}$ (Rf , Rf' はフルオロアルキル基を示す。)、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪カルボン酸リチウム、 LiAlCl_4

l₄、LiCl、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの少なくとも1種が用いられる。電解液中における電解質塩の濃度は特に限定されるものではないが、0.6～1.5 mol/dm³程度が好ましい。

【0048】

本実施形態において用いる電解液中には、添加剤としてベンゼン環にアルキル基が結合した化合物を含有させておくことが望ましい。ベンゼン環にアルキル基が結合した化合物は、後述するように、過充電時の安全性の向上に寄与するものである。このベンゼン環にアルキル基が結合した化合物としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシレンなどが具体例として挙げられるが、特に上記アルキル基において、ベンゼン環と直接結合している炭素原子が少なくとも1個の水素原子と結合していることが、過充電時の安全性向上には好ましい。また、このアルキル基は炭素数が4以上であるなど、ある程度長いことが好ましく、分岐構造などで立体的にかさばる構造のものであることが好ましい。このような理由から、ベンゼン環にアルキル基が結合した化合物としては、特にシクロヘキシルベンゼンが好ましい。

【0049】

上記ベンゼン環にアルキル基が結合した化合物は、非水二次電池が過充電状態になると正極側で酸化を受けて重合し、二量体以上のオリゴマーまたはポリマーを正極上に形成する。このオリゴマーまたはポリマーは正極上に皮膜として形成され、過充電に対する安全性を向上させると考えられる。このベンゼン環にアルキル基が結合した化合物の電解液中の含有量が多いほど効果が高くなるが、多すぎると電解液のイオン伝導性を低下させる傾向があるため、電解液中に1～10質量%含有させることが好ましく、1～5質量%含有させることがより好ましい。

【0050】

また、上記電解液には、ベンゼン環にアルキル基を結合した化合物とともにビニレンカーボネートなどのサイクル特性の向上に寄与する添加剤を含有させても

よい。このビニレンカーボネートなどの添加量は、電解液中に 0.1～5 質量% とすることが好ましく、特に 0.1～2 質量% が好ましい。

【0051】

次に、本発明の電子機器の一実施形態を説明する。本実施形態は、上記で説明した非水二次電池を組み込んだ電子機器である。これにより、低温特性に優れた電子機器を提供することができる。

【0052】

この電子機器としては特にその種類は限定されないが、代表的には例えば、携帯電話、ノートパソコン、PDA、ビデオカムレコーダー、MDまたはCDの携帯用プレーヤー、デジタルカメラ、小型医療機器、緊急通信装置、携帯型ゲーム機、携帯型計測器、携帯用トランシーバー、小型液晶テレビ、小型プリンタなどである。

【0053】

中でも 0℃以下、特に -10℃以下の低温条件で使用されることのある電子機器、10kg以下で持ち運びできる携帯機器が望ましい。本実施形態の電子機器に組み込んだ非水二次電池の放電終止電圧は、3.1V以上が望ましく、3.2V以上がより望ましく、3.3V以上が最も望ましい。これは、終止電圧が高いほうが低温での非水二次電池の使用可能時間がより長くなり、より効果的だからである。

【0054】

【実施例】

次に、実施例に基づき本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0055】

(実施例1)

負極活物質としては、以下の方法により合成された人造黒鉛を用いた。即ち、コークス粉末100質量部、タールピッチ40質量部、炭化ケイ素14質量部およびコールタール20質量部を空气中で200℃で混合した後に粉碎し、窒素雰囲気中で1000℃で熱処理し、さらに同雰囲気中で3000℃で熱処理して黒

鉛化させて人造黒鉛とした。得られた人造黒鉛のBET法による比表面積は $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ で、X線回折法によって測定される結晶の(002)面の面間隔 d_{002} は 0.3362 nm であった。

【0056】

次に、三菱化学社製のカーボンブラック“CB3050”（商品名）を準備し、このカーボンブラックを家庭用ジュースミキサーによってアスペクト比を1.0～2.5、最大径を $1.0 \mu\text{m}$ 以下に調整した。この調整後のカーボンブラックと上記人造黒鉛とを混合し、容量 5 dm^3 の特殊機化社製のハイビスミキサーにて周速 0.25 m/sec で5分間攪拌してドライミックスした。次いで、これにイオン交換水（以下、水という。）に予め溶解させた1.5質量%のカルボキシメチルセルロースおよび水を加え、固形分濃度を48質量%に調整し、周速 0.40 m/sec で30分間攪拌した後、固形分濃度を水で45質量%に調整し、スチレンーブタジエンゴムを添加し、さらに周速 0.40 m/sec で1時間攪拌し、黒鉛とカーボンブラックが分散した負極塗料を得た。なお、黒鉛：カーボンブラック：スチレンーブタジエンゴム：カルボキシメチルセルロースの質量%比は97.5：0.5：1：1とした。この負極塗料を厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成した。その後、カレンダーロールで加圧成形することによって電極密度が 1.61 g/cm^3 である実施例1の負極を作製した。

【0057】

（実施例2）

カーボンブラックの添加量を0.05質量%としたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の負極を作製した。なお、本実施例の電極密度は 1.60 g/cm^3 であった。

【0058】

（実施例3）

カーボンブラックの添加量を0.1質量%としたこと以外は実施例1と同様にして実施例3の負極を作製した。なお、本実施例の電極密度は 1.59 g/cm^3 であった。

【0059】

(実施例 4)

カーボンブラックの添加量を 3.0 質量%としたこと以外は実施例 1 と同様に
して実施例 4 の負極を作製した。なお、本実施例の電極密度は 1.60 g/cm^3
であった。

【0060】

(実施例 5)

実施例 1 で用いた容量 5 dm^3 のハイビスミキサー中に、1.5 質量%のカル
ボキシメチルセルローズ水溶液と、実施例 1 で用いたものと同様の調整後のカー
ボンブラックを塗料の最終固形分組成で 0.5 質量%分となる量を添加し、周速
 0.40 m/sec で 30 分間攪拌し、カーボンブラックがカルボキシメチルセ
ルローズ水溶液に分散した分散液を得た。なお、上記カルボキシメチルセルロー
ス水溶液の量は、塗料の最終固形分組成でカルボキシメチルセルローズが 1 質量
%分となる量とした。

【0061】

次いで、実施例 1 と同じ黒鉛 97.5 質量%分、スチレンーブタジエンゴム 1
質量%分を上記カーボンブラックの分散液に加え、攪拌時の固形分濃度が 48 質
量%になるよう水を加え、さらに周速 0.40 m/sec で 30 分間攪拌した。
以後の操作は実施例 1 と同様にして実施例 5 の負極を作製した。なお、本実施例
の電極密度は 1.60 g/cm^3 であった。

【0062】

(実施例 6)

黒鉛のみを 1.5 質量%のカルボキシメチルセルローズ水溶液に分散させた後
、この分散液にカーボンブラックを加え、さらに 30 分間攪拌を行い、黒鉛、カー
ボンブラック、カルボキシメチルセルローズの分散液を得たこと以外は実施例
1 と同様にして、実施例 6 の負極を作製した。なお、黒鉛：カーボンブラック：
スチレンーブタジエンゴム：カルボキシメチルセルローズの質量%比は 97.5
：0.5：1：1 とした。なお、本実施例の電極密度は 1.61 g/cm^3 であ
った。

【0063】

(比較例1)

カーボンブラックを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして比較例1の負極を作製した。なお、本比較例の電極密度は 1.60 g/cm^3 であった。

【0064】

(比較例2)

アスペクト比が $1.0 \sim 2.5$ で、最大径を $32\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調製したカーボンブラックを用いたこと以外は実施例1と同様にして比較例2の負極の作製を試みたが、塗料に凝集体(継粉)が発生したため、塗布を行うことができなかった。

【0065】

実施例1～6および比較例1で得られた負極試料のカレンダー処理におけるカレンダー始点からそれぞれ0m(カレンダー始点)、20m、40mの地点での、塗膜中央部の縦15cm、横30cmの長方形中に見られる塗膜欠陥の数を数えた。その結果を表1に各試料の塗膜欠陥の個数として示した。

【0066】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
欠陥 の数 (個)	0 m	0	0	0	0	0	0	0	塗料に 凝集体 発生
	20 m	0	0	0	0	0	0	5	
	40 m	0	2	0	0	0	0	15	

【0067】

(実施例7)

正極活物質として LiCoO_2 (コバルト酸リチウム)を用い、この LiCoO_2 を92質量部、導電助剤として人造黒鉛を4.5質量部とカーボンブラックを0.5質量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを3質量部、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(2)を2質量部、混合することによって、正極塗料を調製した。得られた正極塗料を厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して溶剤を除去することにより正極合剤層を形成した後、カレンダーロールで加圧成形することによって正極を作製した。

【0068】

電解液としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 1 : 2 の混合溶媒に LiPF_6 を 1.0 mol/dm^3 溶解させ、かつ、全電解液中にシクロヘキシルベンゼンを 2 質量% 添加して調製したものをを用いた。

【0069】

上記正極と実施例 1 の負極とを厚さ $20 \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して重ね、渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の積層電極体とした後、角形でアルミニウム合金製の電池ケース内に挿入し、リード体の溶接と封口用蓋板の電池ケースの開口端部へのレーザー溶接を行い、封口用蓋板に設けた電解液注入口から上記電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、電解液注入口を封止して密閉状態にした。その後、予備充電、エイジングを行い、図 1、図 2 と同様の構造、外観を有する角形の実施例 7 の非水二次電池を作製した。この電池のエネルギー密度は 450 Wh/dm^3 であった。

【0070】

なお、電池ケースの底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体を配置し、電池ケースの開口部を封口する蓋板はアルミニウム合金で作製し、その蓋板にはテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体製の絶縁パッキングを介してステンレス鋼製の端子を取り付け、この端子に絶縁体を介してステンレス鋼製のリード板 13 を取り付けた。

【0071】

(実施例 8)

実施例 2 の負極を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして実施例 8 の電池を作製した。

【0072】

(実施例 9)

実施例 3 の負極を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして実施例 9 の電池を作製した。

【0073】

(実施例 10)

実施例 4 の負極を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして実施例 10 の電池を作製した。

【0074】

(比較例 3)

比較例 1 の負極を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして比較例 3 の電池を作製した。

【0075】

この実施例 7 ～ 10 および比較例 3 の電池を、1 CmA 相当の電流値で、定電圧値 4.2 V、カットオフ時間 2.5 時間の条件で定電流定電圧充電を行った直後の、25℃での 1 kHz のインピーダンスの測定結果を表 2 に示す。

【0076】

【表 2】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3
1 kHz インピーダンス (mΩ)	41.1	42.5	41.6	41.5	42.9

【0077】

表 2 から明らかなように、実施例 7 ～ 10 の電池は、比較例 3 の電池より 1 kHz のインピーダンスが低くなっていて、内部抵抗の優れた電池であることが分かる。

【0078】

また、これらの電池を 20℃で 1 CmA の電流値で定電圧値 4.2 V、カットオフ時間 2.5 時間の条件で定電流定電圧充電を行った後、20℃で 1 CmA の電流値で 3 V までの放電を行い、この際の放電容量を測定した。次いで、20℃で同様の充電を行った後、-10℃の恒温槽に 4 時間静置した後、1 CmA での放電を行い、-10℃での放電容量を測定した。そして、(-10℃での放電容量) / (20℃での放電容量) × 100 で算出される値を、-10℃での容量維持率 (%) とした。この結果を表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3
-10℃容量維持率 (%)	58	54	56	59	52

【0080】

表3から明らかなように、実施例7～10の電池の-10℃での容量維持率は、いずれも比較例3の電池を上回っていて、低温特性に優れていることが分かる。

【0081】

(実施例11)

実施例7の電池を、電子機器の1つである日立社製の携帯電話“C451H”(商品名)に電源として組み込んで、実施例11の携帯電話とした。

【0082】

(比較例4)

比較例3の電池を、実施例11と同じ携帯電話に電源として組み込んで、比較例4の携帯電話とした。

【0083】

実施例11と比較例4の携帯電話を用いて、温度20℃における連続通話可能時間と、温度-10℃における連続通話可能時間を測定して比較した。なお、この携帯電話の通話可能な電池の放電終止電圧は3.3Vとした。そして、(-10℃での通話可能時間) / (20℃での通話可能時間) × 100で算出される値を、-10℃での通話可能時間維持率とした。

【0084】

その結果、-10℃での通話可能時間維持率は、実施例11では55%、比較例4では46%であり、電池を電子機器に組み込んだ系においても低温特性を向上できた。

【0085】

【発明の効果】

以上のように本発明は、高容量、高エネルギー密度で、かつ、内部抵抗と低温特性に優れた非水二次電池用負極、それを用いた非水二次電池、生産性に優れた

非水二次電池用負極の製造方法およびその非水二次電池を用いた電子機器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態における非水二次電池の平面図（a）とその部分縦断面図である。

【図 2】

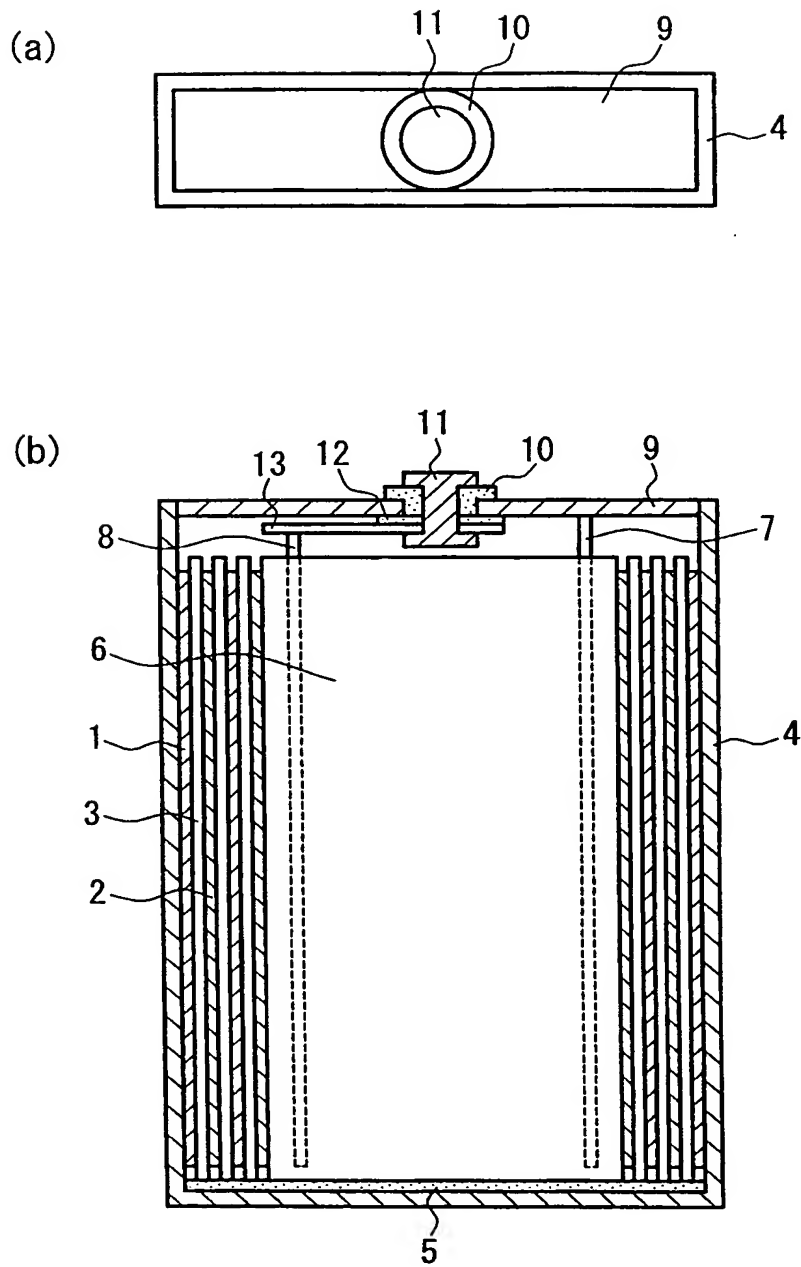
図 1 の非水二次電池の斜視図である。

【符号の説明】

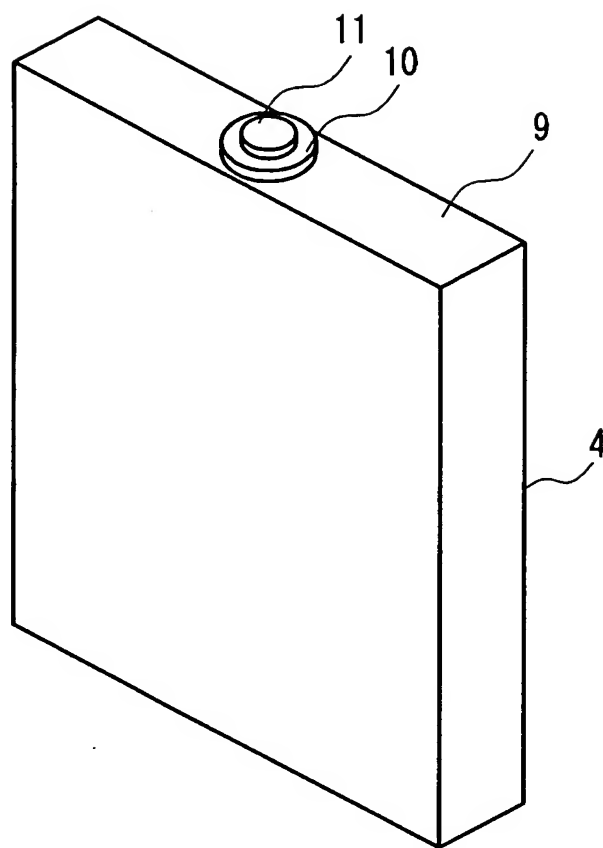
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 電極積層体
- 7 正極リード体
- 8 負極リード体
- 9 蓋板
- 10 絶縁パッキング
- 11 端子
- 12 絶縁体
- 13 リード板

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内部抵抗が低く、低温特性に優れた非水二次電池用負極、それを用いた非水二次電池、生産性に優れた非水二次電池用負極の製造方法およびその非水二次電池を用いた電子機器を提供する。

【解決手段】 黒鉛と、カーボンプラックと、水系バインダーとを含む非水二次電池用負極であって、このカーボンプラックが、アスペクト比が1.0以上5.0以下で、かつ、最大径が10 μ m以下である粒子を好ましくは10質量%以上含んでいる非水二次電池用負極2と、正極1と、非水電解質とを含む非水二次電池とし、この非水二次電池を電子機器に組み込む。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 3 5 7 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 1 0]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号

氏 名

日立マクセル株式会社

:

: